

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

先行技術

(11)Publication number : 60-007358

(43)Date of publication of application : 16.01.1985

(51)Int.Cl.

G01N 27/46

G01N 27/58

(21)Application number : 58-
114320

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing :

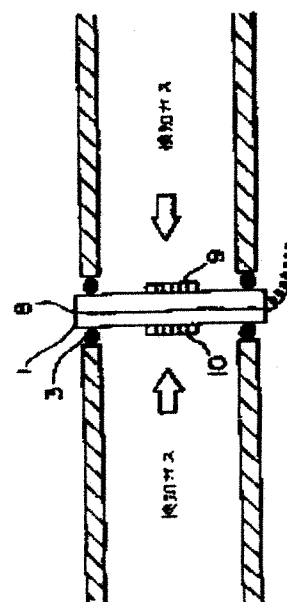
27.06.1983 (72)Inventor : SEIYAMA TETSUO
YAMAZOE NOBORU
MIURA NORIO
NITA HOZUMI

(54) ROOM TEMPERATURE OPERATING TYPE GAS SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the usage of a reference gas and detect a small quantity of hydrogen or carbon monoxide quickly and simply at room temperature by a method wherein a platinum detective electrode is provided to one side of a proton conductive solid and a corresponding silver electrode is provided to another side.

CONSTITUTION: Platinum black 9 is applied on one side of a proton conductor 1 disc such as zirconium oxide in a circular shape with a prescribed diameter and silver powder 10 is applied on another side in the same way and pressed to adhere thereon. On a periphery of the disc a platinum wire 8 is wound as a platinum/air electrode which shows a constant potential as an external reference electrode. The same gas is let flow with the same flow speed on both electrodes in a cell. The silver electrode 10 is inactive against hydrogen and carbon monoxide in the air upto a certain concentration so that it can be used as a solid reference electrode. Therefore, the usage of a reference gas



is eliminated and a small quantity of hydrogen or carbon monoxide in the air can be detected quickly and simply.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision
of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—7358

⑮ Int. Cl.⁴
G 01 N 27/46
27/58

識別記号

庁内整理番号
B 7363—2G
Z 7363—2G

⑯ 公開 昭和60年(1985)1月16日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑰ 常温作動型ガスセンサー

⑱ 発明者 三浦則雄

福岡市東区箱松4の44箱松団地
2の504号

⑲ 特 願 昭58—114320

⑲ 発明者 二田穂積

天竜市二俣町南鹿島23

⑳ 出 願 昭58(1983)6月27日

㉑ 出 願 人 矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

㉒ 発明者 清山哲郎

福岡市中央区荒戸2丁目4—11

エクセルハイツ大濠902号

㉒ 代理 人 弁理士 三宅正夫

外1名

㉒ 発明者 山添昇

春日市下白水192—136

明 細 書

1 発明の名称 常温作動型ガスセンサー

2 特許請求の範囲

(1) プロトン導電性固体電解質をかいして一方側を検知極とし、他方側を対極とし、検知極として白金極を使用し、対極として銀極を使用することを特徴とする常温作動型ガスセンサー。

(2) 板状または筒状の絶縁基体の表面に対向して一方側に白金電極を設け、他方側に銀電極を設け、該両電極と接触するようにプロトン導電性固体電解質で上記両電極を覆うことを特徴とする常温作動型ガスセンサー。

3 発明の詳細な説明

本発明はプロトン導電性固体電解質を用いた常温作動型ガスセンサーに関するものである。

特に、本発明は室温空气中で微量の水素および一酸化炭素を電位差的に検知するに役立ち、しかもメタンおよびプロパンに不活性な

常温作動型ガスセンサーに関するものである。

一般に固体電解質ガスセンサーは通常、ガルバニー電池：

〔対照ガス、対照電極／固体電解質／感知電極、被検ガス〕の起電力 (EMF, E) を利用している。

この種のガスセンサーは主として高温度の酸素、ハロゲン、水素、SOx、NOx等の検知に利用されている。

特に、固体電解質酸素ガスセンサーは工業用バーナおよび自動車エンジン用の排ガス制御系統に実用的に使用されている。

これらの固体電解質型センサーは、低温ではイオン導電性が低下するため比較的高温例えば約300～700℃の温度において作動しなければならない欠点があった。

他方、プロトン導電性固体電解質、例えばリン酸ジルコニウム〔Zr(HPO₄)₂・nH₂O〕、ドデカモリブデンリン酸(H₂MO₁₂PO₄・nH₂O)、アンチモン酸(Sb₂O₃・nH₂O)、H⁺-モンモリ

ロナイト (H^+ -montmorillonite)、 H^+ -Yゼオライトおよび固体高分子電解質膜(ナフィオン膜)(Nafion膜・デュボン社商標名)が常温における比較的高いプロトン伝導度を示すことが報告されている。かかるプロトン導電体を用いることにより室温において空気中の微量の水素および一酸化炭素の検出が可能となることを本発明者らは見出している〔電気化学、第50巻、P858(1982)〕。

ただし上記のプロトン導電体を用いるガスセンサーは、第1図に示す如き構造である。すなわち、プロトン導電体1としてナフィオン膜(厚さ0.18mm)あるいは厚さ2-3mmのディスクに加圧成型した無機イオン交換体を用い、この両面に貴金属電極2、4を直径1.0mmの円形状に圧着、蒸着あるいは無電解メッキにより取り付け、一方を対極2、他方を検知極4とした。これに左右よりO-リング3をはさんでガラス管(内径2.0mm)で締めつけて気密性を保ち、さらに、金線製のバ

ネ8を先端に付けた銅管(外径8mm)7で両極を左右より押えた構造とした。この銅管はガス導入管およびリード管7として用いた。センサー作動時には検知極側に被検ガスと空気との混合ガスを、また対極側には空気だけをそれぞれ90cc/minの流速で流した。

また、特開昭53-115293号公報には高分子固体電解質イオン交換膜を用いた空気流中の選別されたガス成分の濃度を検出する自己加湿式電気化学的ガス感知装置が記載されている。

これらのプロトン導電体型ガスセンサーは第1図に示す如くプロトン導電体によつて、検知するガス室と対照室とを区分した構造であつてガスセンサーの構造は複雑かつ大型のものになり、ガスセンサーとしての実用性に乏しかつた。

本発明のガスセンサーはプロトン導電体を用いて一方側に白金極の検知極を使用し、他方側に銀極の対極を使用することにより対

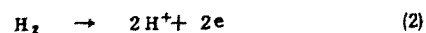
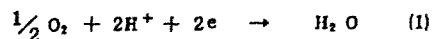
照ガスの使用を不要にした常温作動型ガスセンサーであつて、室温、空気中で少量の水素または一酸化炭素を迅速かつ簡便に検知することができる。

本発明のガスセンサーはガルバニセル(対照電極): 空気、Pt(又はAg)/プロトン固体導電体/Pt、被検ガス(感知電極)よりなる。

本発明のセンサーは水素および一酸化炭素に対して応答速度が速く、しかも高感度を示す一方 CH_4 、 C_2H_6 に対しては不活性である。ガス検知機構は後述するように感知用白金電極における混成電位を利用している。銀電極は被検ガスに対して不活性であることが判明したため、これを対照極として使用することによつて対照ガス(空気)から被検ガスを分離する必要がない小型化したセンサーの製造が可能になつた。本発明のセンサーは小型(φ4mm×28mm)で、約1ヶ月の期間満足すべき安定性を示して作動した。

ここに、センサーの作動機構について説明する。本発明の水素センサーへの適用を考えた場合、空気中の微量水素に対して次の電位挙動を起す。

空気中の酸素の電気化学的還元反応(1)と微量に存在する水素の酸化反応(2)との両反応が検知極において同時に起るため一種の局部電池が形成される。



両反応の電流値が等しくなる電位、すなわち混成電位によつて検知極の電位が決定されることができる。第2図に示す典型的な内部分極曲線において式(1)に対する分極曲線と式(2)に対する分極曲線との交点が混成電位(E_M)を示している。

一方空気だけを流している対極は式(1)の反応の平衡電位〔 $E(1)$ 〕を示しているため検知極の電位(E_S)は $|E_M - E_1|$ であたえられる。

従つて $|E_S|$ は式(1)の電極反応のいわば過電圧に相当し、その分極曲線は式(3)のターフェル式 (Tafel) であらえられるはずであるが、これは実測により確認された。

$$|E_S| = |E_M - E_{(1)}| = a + b \log i_{(1)} \quad (3)$$

$$i_{(2)} = k C_{H_2} \quad (4)$$

$$|E_S| = a + b \log C_{H_2} \quad (5)$$

一方式(2)の反応は水素濃度が低い場合ガス拡散律速となり、分極曲線には限界電流があらわれ、その電流値 $[i_{(2)}]$ は式(4)の如く水素濃度 $[C_{H_2}]$ に比例すると考えられるが、この点もほぼ実験的に確認された。混成電位 (E_M) では $i_{(1)} = i_{(2)}$ であるので式(5)が得られる。

$$|E_S| = a' + b \log C_{H_2} \quad (6)$$

(a 、 b 、 k 、 a' は定数を表わす)

従つて $|E_S|$ は水素濃度の対数に比例し、その傾きは式(1)の分極曲線の傾き、すなわちターフェルスロープ (Tafel slope) (b) と一致することになる。実際に本発明のセンサーの検知極での式(1)の反応の分極曲線を測定し

分の速度で流通し、空気から被検ガスへの切り換えは四方コックを用い、両電極側において同時に実施した。被検ガスを流通したときのセンサーの応答は外部参照電極に対する銀電極および白金電極の電位変化を2台のエレクトロメーターを用いて同時測定により行つた。なお、センサー特性の実用的な測定は第5図に示す回路によつて行うことができる。被検ガスとして空気中に2000ppmの水素を含むガスを用いたときの銀電極および白金電極の電位変化を第6図に示した。第6図より白金電極は被検ガスにより速やかに電位が変化することに対し、銀電極では電位は全く変化しないことがわかつた。また被検ガス中の水素濃度を変えて両電極の水素濃度依存性を調べた。白金電極の方は145 mV/decadeの濃度依存性を示しているのに対して銀電極の方は殆んど変化していない。

従つて銀電極は空気中の水素濃度が1%程度までは固体参照電極として使用できる。

たところ(b)の値として100~130 mV/decadeを得ており、これは第3図に示す検知電位と2%以下の水素濃度の対数との関係を示す直線における傾斜約140 mV/decadeに近似している。

[1] 本発明のガスセンサーを水素に適用した場合

本発明のガスセンサーの構造を第4図に示す。

第4図において、プロトン導電体1としてリン酸ジルコニウムを用いた。これに結合剤としてテフロン粉末を60重量%混合し2500 kg/cm²の圧力下で加圧、成型し、直径20mm、厚さ2mmのディスク⁷として使用した。このディスクの片面に白金黒9を、他方の面に銀粉末10を直径8mmの円形状に塗り圧着した。またディスクの外周に白金線を巻きつけて白金/空気電極として一定の電位を示す外部参照電極とした。

セルの内部には両極とも同じガスを90cc/

以上に述べた如く、本発明のセンサーでは対照電極として銀電極を用いることによつて対照ガスと被検ガスとの分離が不要となり、センサー素子全体を被検ガスにさらすことができるため素子の簡素化および小型化が可能となる。これが本発明の特徴の一つである。

また銀電極の代わりに金電極又は炭素電極を用いた場合でもほぼ同様な結果が得られた。

本発明のガスセンサーの他の改良型は板状又は筒状の絶縁基体の表面に対向して一方側に白金ペーストの印刷を施すかまたは白金線を巻き付けたものを検知極とし、他方側に銀ペーストの印刷を施すかまたは銀線を巻き付けたものを対極とし、該両電極と接触するようにプロトン導電性固体電解質で上記両電極を覆つた常温作動型ガスセンサーである。

本発明の小型化したガスセンサー素子の他の実施態様は第7図に示した。

第7図において、大きさ直径2mm×長さ8mmのアルミナ管に銀線(どちらも直径0.3mm)

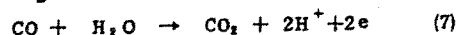
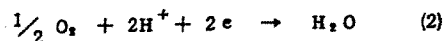
を4mmの間隔で2巻き程度巻きつけ、そのうえからプロトン導電体のペーストを厚さ0.5mm程度に塗り、室温で乾燥させたものである。ペーストはリン酸ジルコニウム[$Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$]とテフロン水性分散液(テフロン粉末60重量%含む)とを1:1(容量)で混合して練つたものである。

従つて、素子を乾燥した状態ではテフロン粉末を30重量%程度含んでいることになる。

テフロン粉末を添加する目的は素子の機械的強度を増すためでセンサーの特性には何等影響をあたえない。センサー特性の測定法は第4図に示す素子の場合と同様であつた。被検ガス中の水素濃度をかえて両電極電位の水素濃度依存性を第8図に示した。また第9図では空気中の水素濃度が800ppmおよび2000ppmの被検ガスについての応答曲線を示している。応答感度の90%に達するに要する時間(応答時間)は前者の場合約40秒、後者の場合約20秒であつた。更に本発明の

素を含むガスを使用した。応答は迅速でしかも検知電極電位は第13図に示す如く一酸化炭素濃度の対数値に比例する。これは被検ガスとして水素ガスを使用した場合と同様であつた。

混成電極電位は式(2)および(7)によつて決定されると考える。



このガスセンサーは空気中のメタン(1500ppm)およびプロパン(7000ppm)に対して不活性である。本発明のガスセンサーによつて空気中に存在する水素または一酸化炭素を選択的に検知することができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は従来のプロトン導電体を用いたガスセンサーの構造を示す図、

第2図は典型的な内部分極曲線を示す図、

第3図は検知電極電位と被検ガス中の水素濃度との関係を示す図、

センサーの感度(EMF)を第10図に示した。第10図において、本発明のセンサーの感度(EMF)の水素濃度依存性(300ppm~100%)を曲線[A]に示し、被検ガス中の水素濃度が90%減少するまでの時間(応答時間)を曲線[B]に示した。応答感度と被検ガス中の水素濃度とは300ppmから1%まではほぼ直線関係にあることがわかつた。一方、応答時間は水素濃度が低くなるに従つて長くなる傾向にある。

本発明のガスセンサーの長期安定試験結果は第11図に示した。空気中の水素濃度が2000ppmの場合、および1.3%(容量)の場合のEMF/mVの値は約1ヶ月間安定でしかも再現性がよかつた。

〔II〕本発明のガスセンサーを一酸化炭素に適用した場合

本発明のガスセンサーを一酸化炭素に適用した場合の応答曲線を第12図に示した。被検ガスとして空気中に120ppmの一酸化炭

第4図は本発明のガスセンサーの構造を示す図、

第5図はセンサー特性の実用的な測定回路図、

第6図は本発明のガスセンサーの電位変化を示す図、

第7図は本発明の改良型ガスセンサーの構造を示す図、

第8図は被検ガス中の水素濃度依存性を示す図、

第9図は被検ガス中の水素濃度と応答時間との関係を示す図、

第10図の曲線Aは被検ガス中の水素濃度依存性を示し、曲線Bは被検ガス中の水素濃度に対する応答時間を示す図、

第11図は本発明のガスセンサーの長期安定試験結果を示す図、

第12図は本発明のガスセンサーによる被検ガス中の一酸化炭素に対する応答曲線を示す図、

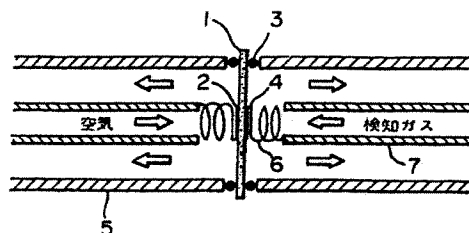
第13図は被検ガス中の一酸化炭素濃度に対する感応電極電位を示す図である。

第1図、第4図、第7図において、

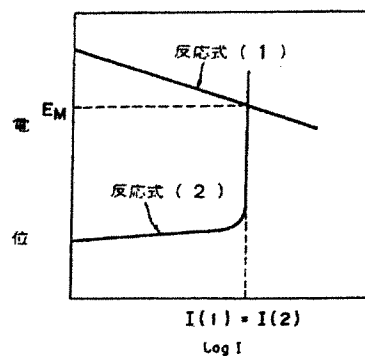
- 1…プロトン導電体、 2…白金対極、
- 3…O-リング、 4…検知極(白金極)、
- 5…ガラス管、 6…金製スプリング、
- 7…銅管、 8…外部参照電極(白金/空気)、
- 9…検知極(白金極)、 10…対極(銀極)、
- 11…銀線、 12…白金線、
- 13…アルミナ管、
- 14…プロトン導電体とテフロン粉末との混合物。

代理人 三宅正夫 他2名

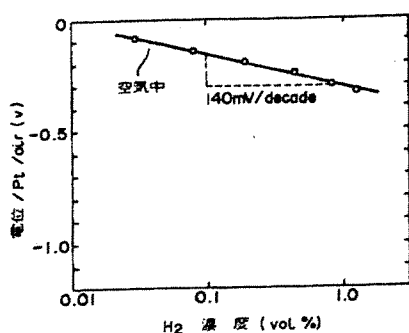
第1図



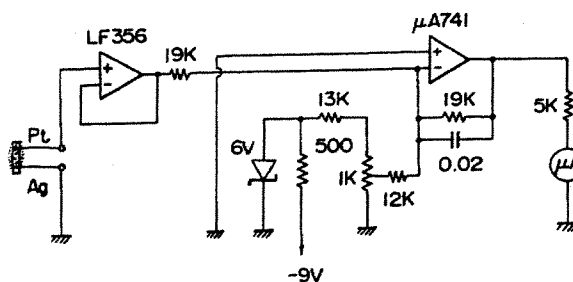
第2図



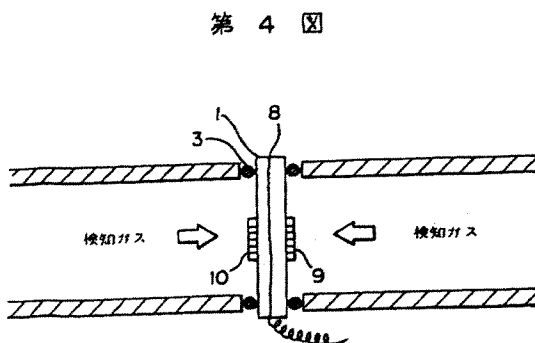
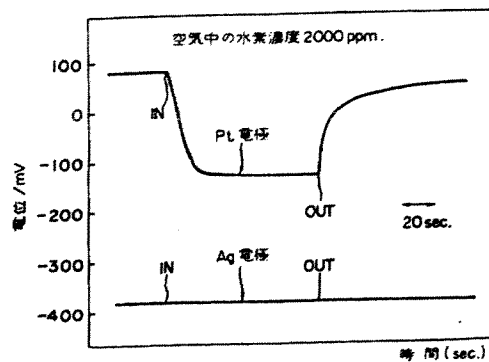
第3図



第5図

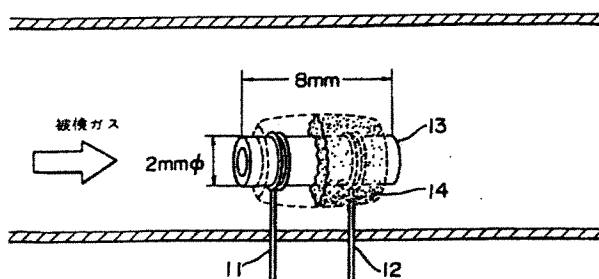


第6図

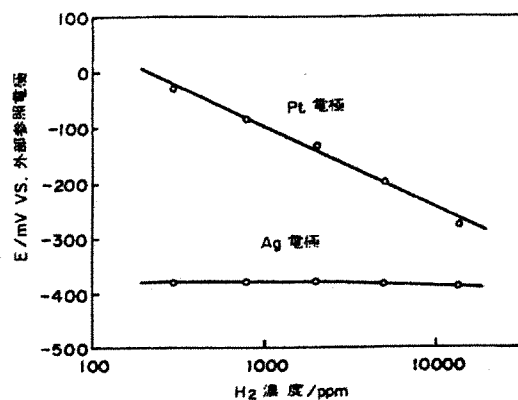


第4図

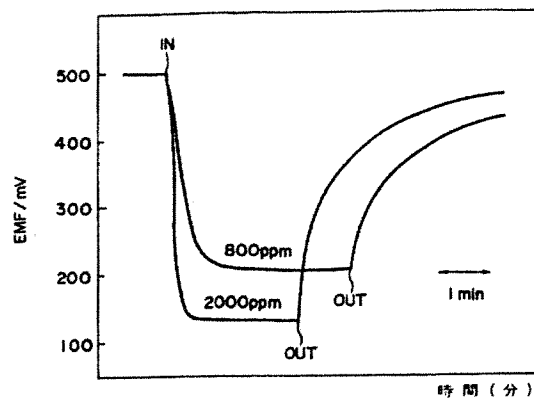
第 7 図



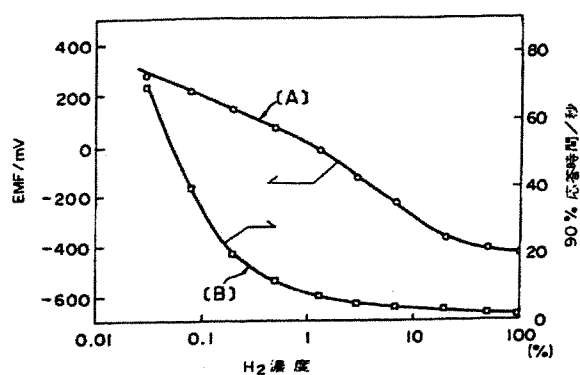
第 8 図



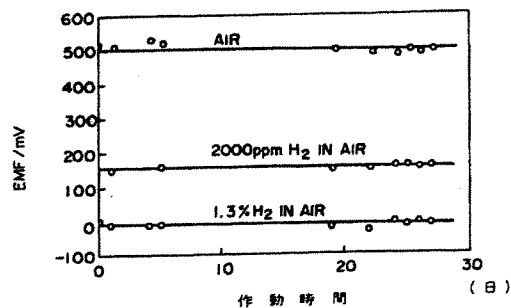
第 9 図



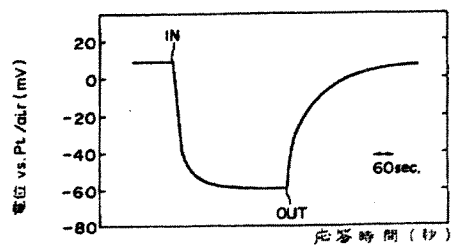
第 10 図



第 11 図



第 12 図



第 13 図

